

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-129702

(43)Date of publication of application : 03.06.1991

(51)Int.Cl.

H01F 1/08
B22F 1/00
C22C 38/00

(21)Application number : 02-184779

(71)Applicant : MITSUBISHI MATERIALS CORP

(22)Date of filing : 12.07.1990

(72)Inventor : NAKAYAMA RYOJI
TAKESHITA TAKUO
OGAWA TAMOTSU

(30)Priority

Priority number : 01198836 Priority date : 31.07.1989 Priority country : JP

**(54) RARE-EARTH-FE-B-BASED PERMANENT MAGNET POWDER AND BONDED MAGNET
EXCELLENT IN MAGNETIC ANISOTROPY AND CORROSION RESISTANCE**

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an R-Fe-B-based permanent magnet powder whose magnetic anisotropy and corrosion-resistant property are remarkable only by executing an H₂ treatment method by a method wherein Ga, Zr and Hf are contained.

CONSTITUTION: This magnet is composed of the following: a composition where individual powders of an R-Fe-B-based permanent magnet powder contain 10 to 20% of R, 3 to 20% of B and a total amount of 0.01 to 5.0% of one kind or two or more kinds out of Ga, Zr and Hf and a remaining part is composed of Fe and unavoidable impurities; and a recrystallized aggregate constitution which is constituted of recrystallized particles which are provided with a size of an average recrystallized particle diameter of 0.05 to 20 μ m and with a shape whose ratio b/a of a shortest particle diameter (a) to a longest particle diameter (b) of individual recrystallized particles is smaller than 2 and which use an R₂Fe₁₄B-type intermetallic compound phase of a tetragonal structure as a main phase.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平3-129702

⑤ Int.Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成3年(1991)6月3日

H 01 F 1/08
B 22 F 1/00
C 22 C 38/00

A 7303-5E
Y 7511-4K
D 7047-4K

3 0 3

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全10頁)

⑭ 発明の名称 磁氣的異方性および耐食性に優れた希土類-Fe-B系永久磁石粉末およびボンド磁石

⑮ 特 願 平2-184779

⑯ 出 願 平2(1990)7月12日

優先権主張 ⑰ 平1(1989)7月31日 ⑱ 日本(JP) ⑲ 特願 平1-198836

⑳ 発 明 者 中 山 亮 治 埼玉県大宮市北袋町1-297 三菱金属株式会社中央研究所内

㉑ 発 明 者 武 下 拓 夫 埼玉県大宮市北袋町1-297 三菱金属株式会社中央研究所内

㉒ 出 願 人 三菱マテリアル株式会社 東京都千代田区大手町1丁目6番1号

㉓ 代 理 人 弁理士 富田 和夫 外1名
最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

磁氣的異方性および耐食性に優れた
希土類-Fe-B系永久磁石粉末
およびボンド磁石

2. 特許請求の範囲

(1) Yを含む希土類元素のうち少なくとも一種

(以下Rで示す)とFeとBを主成分とするR-Fe-B系永久磁石粉末の個々の粉末が、

原子百分率で、

R : 10~20%、

B : 3~20%、

Ga, Zr およびHfのうち1種または2種以上の合計:0.001~5.0%、

を含有し、残りがFeおよび不可避不純物からなる組成と、

正方晶構造をとる $R_2Fe_{14}B$ 型金属間化合物を主相とした再結晶粒が集合した再結晶集合組織とを有し、

織とを有し、

上記再結晶集合組織は、個々の再結晶粒の最短粒径aと最長粒径bの比 b/a の値が2未満である形状の再結晶粒が全再結晶粒の50容量%以上存在し、かつ上記再結晶集合組織を構成する再結晶粒の平均再結晶粒径が0.05~20 μm の寸法を有することを特徴とする磁氣的異方性および耐食性に優れた希土類-Fe-B系永久磁石粉末。

(2) RとFeとBを主成分とするR-Fe-B系永久磁石粉末の個々の粉末が、

原子百分率で、

R : 10~20%、

B : 3~20%、

Ga, Zr およびHfのうち1種または2種以上の合計:0.001~5.0%、

を含有し、さらに、

Al, V およびSiのうち1種または2種以上の合計:0.01~2.0%を含有し、残りがFeおよび不可避不純物からなる組成を有することを特徴とする請求項1記載の磁氣的異方性および耐食性

に優れた希土類 - Fe - B 系永久磁石粉末。

(3) 上記平均再結晶粒径は、好ましくは、 $0.05 \sim 3 \mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の磁氣的異方性および耐食性に優れた希土類 - Fe - B 系永久磁石粉末。

(4) 上記再結晶粒が集合した再結晶集合組織は、実質的に $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 型金属間化合物相だけからなることを特徴とする請求項 1, 2 または 3 記載の磁氣的異方性および耐食性に優れた希土類 - Fe - B 系永久磁石粉末。

(5) 上記請求項 1, 2, 3 または 4 記載の磁氣的異方性および耐食性に優れた希土類 - Fe - B 系永久磁石粉末で製造されたことを特徴とする希土類 - Fe - B 系ボンド磁石。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

この発明は、優れた磁気特性、特に優れた磁氣的異方性および耐食性を有する R (但し、R は Y を含む希土類元素のうち少なくとも 1 種を示す)

相である $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 型金属間化合物相 (以下、 $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 型相という) を主相とする R - Fe - B 系母合金を原料とし、この母合金原料を所定の温度範囲の H_2 雰囲気中で熱処理して RH_x と Fe_2B と残部 Fe の各相に相変態を促した後、脱 H_2 工程で H_2 を原料から取り去ることにより再び強磁性相である $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 型相を生成させたもので、その結果得られた R - Fe - B 系永久磁石粉末の組織は、平均粒径: $0.05 \sim 3 \mu\text{m}$ の極めて微細な $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 型相の再結晶組織を主相とした集合組織となっている。

(発明が解決しようとする課題)

上記従来の再結晶集合組織を有する R - Fe - B 系永久磁石粉末は、

(1) 磁氣的異方性を有するが、合金組成や製造条件の微少の変動により磁氣的異方性が低下することがあり、安定して優れた磁氣的異方性を得ることが難しい。

(2) 磁氣的異方性を付与する手段として、一般に R - Fe - B 系永久磁石粉末を熱間圧延、熱間

Fe - B 系永久磁石粉末およびその R - Fe - B 系永久磁石粉末を用いて製造したボンド磁石に関するものである。

(従来の技術)

R - Fe - B 系合金磁石粉末は、R - Fe - B 系合金が優れた磁気特性を示す永久磁石材料として注目されてから、主にボンド磁石用磁石粉末として開発されている。

一般に、ボンド磁石は、含有される磁石粉末と同種の焼結磁石等と比べて磁気特性では劣るにもかかわらず、物理的強度に優れ、かつ形状の自由度が高いなどの理由から、近年その利用範囲を急速に広げつつある。このボンド磁石は、磁石粉末と有機バインダー、金属バインダー等とを結合してなるもので、その磁石粉末の磁気特性によってボンド磁石の磁気特性が左右される。

上記ボンド磁石の製造に用いられる R - Fe - B 系永久磁石粉末の 1 つに特開平 1-132106 号公報記載の R - Fe - B 系永久磁石粉末がある。

この R - Fe - B 系永久磁石粉末は、強磁性

押出し等の熱間塑性加工を施して、R - Fe - B 系永久磁石粉末の結晶粒を偏平化する手段が知られており、かかる熱間塑性加工を上記再結晶集合組織を有する R - Fe - B 系永久磁石粉末に付与しても磁氣的異方性は向上するが、上記熱間塑性加工は場所により加工率のバラツキが生じることは避けられず、安定して均一な磁氣的異方性に優れた R - Fe - B 系永久磁石粉末が得られないばかりでなく、製造工程が複雑となってコストがかかる。

(3) 上記熱間塑性加工により上記再結晶粒を偏平化すると、偏平化した R - Fe - B 系永久磁石粉末は、再結晶のままの R - Fe - B 系永久磁石粉末よりも腐食されやすく、この R - Fe - B 系永久磁石粉末を工場などの高温多湿な環境下に長期間保管すると、上記 R - Fe - B 系永久磁石粉末の表面が腐食し、磁気特性が低下する。

等の問題点があった。

(課題を解決するための手段)

そこで、本発明者等は、上記熱間塑性加工を行

うことなく安定して優れた磁氣的異方性を有する再結晶集合組織の R - Fe - B 系永久磁石粉末を製造すべく研究を行った結果、

(a) Ga, Zr および Hf のうち 1 種または 2 種以上の合計量: 0.001~5.0% (% は原子%、以下% は原子% を示す) を含む $R_2Fe_{14}B$ 型相を主相とする再結晶集合組織を有する R - Fe - B 系永久磁石粉末は、熱間塑性加工を施すことなく優れた磁氣的異方性を示し、かつ優れた耐食性も示す。

(b) 上記再結晶集合組織を構成する個々の再結晶粒の最短粒径を a、最長粒径を b とすると、

$$b/a < 2$$

となるような形状の再結晶粒から構成される再結晶集合組織を有する R - Fe - B 系永久磁石粉末は、耐食性が一層優れている。

などの知見を得たのである。

この発明は、かかる知見にもとづいてなされたものであって、

(1) R - Fe - B 系永久磁石粉末の個々の粉末

上の合計量: 0.001~5.0% を含有し、

さらに、Al, V および Si のうち 1 種または 2 種以上の合計量: 0.1~2.0% を含有し、残りが Fe および不可避不純物からなる組成と、

平均再結晶粒径: 0.05~20 μ m の寸法および個々の再結晶粒の最短粒径 a と最長粒径 b の比 b/a の値が 2 より小さい形状を有する再結晶粒で構成され、正方晶構造をとる $R_2Fe_{14}B$ 型金属間化合物相を主相とする再結晶集合組織と、

からなる磁氣的異方性および耐食性に優れた R - Fe - B 系永久磁石粉末、

(3) 上記磁氣的異方性および耐食性に優れた R - Fe - B 系永久磁石粉末を用いて製造したボンド磁石、

に特徴を有するものである。

この発明の磁氣的異方性および耐食性に優れた R - Fe - B 系永久磁石粉末は、溶解鋳造して Ga, Zr, Hf を含有する所定の成分組成を有する R - Fe - B 系母合金およびこの合金にさらに Al, V, Si を含有する所定の成分組成を

が、

R : 10~20%、

B : 3~20%、

を含有し、

Ga, Zr および Hf のうち 1 種または 2 種以上の合計量: 0.001~5.0% を含有し、残りが Fe および不可避不純物からなる組成と、

平均再結晶粒径: 0.05~20 μ m の寸法および個々の再結晶粒の最短粒径 a と最長粒径 b の比 b/a の値が 2 より小さい形状を有する再結晶粒で構成され、正方晶構造をとる $R_2Fe_{14}B$ 型金属間化合物相を主相とする再結晶集合組織と、

からなる磁氣的異方性および耐食性に優れた R - Fe - B 系永久磁石粉末、

(2) R - Fe - B 系永久磁石粉末の個々の粉末が、

R : 10~20%、

B : 3~20%、

を含有し、

Ga, Zr および Hf のうち 1 種または 2 種以

有する R - Fe - B 系母合金を製造し、この R - Fe - B 系母合金を水素ガス雰囲気中で昇温し、温度: 500~1000℃、水素ガス雰囲気中または水素ガスと不活性ガスの混合雰囲気中で熱処理し、ついで、温度: 500~1000℃、水素ガス圧力: 1 Torr 以下の真空雰囲気または水素ガス分圧: 1 Torr 以下の不活性ガス雰囲気になるまで脱水素処理したのち、冷却することにより製造される。

上記 R - Fe - B 系母合金を温度: 600~1200℃ で均質化処理する工程および上記脱水素処理したのち温度: 300~1000℃ で熱処理する工程を付加することにより一層優れた磁氣的異方性および耐食性を有する R - Fe - B 系永久磁石粉末を製造することができる。

このようにして製造されたこの発明の R - Fe - B 系永久磁石粉末の組織は、粒内および粒界面部に不純物や歪がない、 $R_2Fe_{14}B$ 型金属間化合物相の再結晶粒が集合した再結晶集合組織から構成されている。この再結晶集合組織を構成する再結晶粒の平均再結晶粒径は 0.05~20 μ m の範囲

内にあれば十分であるが、単磁区粒径の寸法(約 $0.3\mu\text{m}$)に近い $0.05\sim 3\mu\text{m}$ の範囲内にあることが一層好ましい。上記寸法を有する個々の再結晶粒は、最短粒径 a と最長粒径 b の比が $b/a < 2$ の形状を有することが好ましく、この形状を有する再結晶粒は個々の粉末の組織の全再結晶粒の50容量%以上存在することが必要である。上記最短粒径 a と最長粒径 b の比 b/a が2より小さい再結晶粒の形状を有することによりR-Fe-B系永久磁石粉末の保磁力が改善されるとともに耐食性も向上し、従来の熱間塑性加工を行って得られた磁氣的異方性を有するR-Fe-B系永久磁石粉末よりも耐食性に優れ、磁氣的異方性にバラツキがなく、歩留りよく安定して優れた磁気特性を得ることができる。

さらに、このようにして製造されたこの発明のR-Fe-B系永久磁石粉末の再結晶組織は、粒界相がほとんど存在しない実質的に $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 型金属間化合物相だけから構成された再結晶集合組織を有しているために、粒界相のない分だけ磁

ても、また20%より高くても永久磁石粉末の保磁力が低下し、優れた磁気特性が得られない。したがって、Rの含有量は10~20%に定めた。

(b) B

Bの含有量が3%より低くても、また20%より高くても永久磁石粉末の保磁力が低下し、優れた磁気特性が得られないので、B含有量は3~20%と定めた。

(c) Ga, Zr および Hf

Ga, Zr および Hf は、R-Fe-B系永久磁石粉末の成分として含有し、保磁力を向上させるとともに優れた磁氣的異方性および耐食性を安定的に付与する作用を有するが、Ga, Zr および Hf のうち1種または2種以上の合計含有量が0.001%未満では所望の効果が得られず、一方、5.0%を越えて含有すると磁気特性が低下する。したがって、Ga, Zr および Hf のうち1種または2種以上の合計含有量は0.001~5.0%に定めた。

化の値を高めることができるとともに、粒界相を介して進行する腐食を抑止し、さらに熱間塑性加工による応力歪も存在しないことから応力腐食の可能性も少なく、耐食性が向上するものと考えられる。

したがって、磁氣的異方性および耐食性に優れたこの発明のR-Fe-B系永久磁石粉末を使用して製造したボンド磁石も、優れた磁氣的異方性および耐食性を有するものである。

つぎに、この発明の磁氣的異方性耐食性に優れたR-Fe-B系永久磁石粉末の成分組成および平均再結晶粒径を上記の如く限定した理由について説明する。

(a) R

Rは、Nd, Pr, Tb, Dy, La, Ce, Ho, Er, Eu, Sm, Gd, Tm, Yb, Lu および Y のうち1種または2種以上の元素を示し、一般にNdを主体とし、これにその他の希土類元素を添加して用いられるが、特にTb, Dy および Pr は保磁力 $1H_c$ を向上させる効果があり、Rの含有量が10%より低く

(d) Al, V および Si

Al, V および Si は、必要に応じてR-Fe-B系永久磁石粉末の成分として含有し、保磁力を向上させるが、Al, V および Si のうち1種または2種以上の合計含有量が0.01%未満では所望の効果が得られず、一方、2.0%を越えて含有するとかえって磁気特性が低下する。

したがって、Al, V および Si のうち1種または2種以上の合計含有量は0.01~2.0%に定めた。

(e) 平均再結晶粒径

R-Fe-B系永久磁石粉末の個々の粉末の組織を構成する再結晶粒の平均再結晶粒径が $0.05\mu\text{m}$ より小さいと着磁が困難になるので好ましくなく、一方 $20\mu\text{m}$ より大きいと保磁力や角型性が低下し、高磁気特性が得られないので好ましくない。

したがって、平均再結晶粒径は $0.05\sim 20\mu\text{m}$ に定めた。この場合、平均再結晶粒径は単磁区粒径に近い $0.05\sim 3\mu\text{m}$ が一層好ましい。

以上、R-Fe-B系永久磁石粉末について述

べたが、上記限定理由は、上記 R・Fe・B 系永久磁石粉末に限定されることなく、上記 R・Fe・B 系永久磁石粉末から製造された R・Fe・B 系ボンド磁石についてもあてはまることである。

〔実施例〕

この発明を実施例および比較例にもとづいて具体的に説明する。

実施例 1～28、比較例 1～11、および従来例 1～2

プラズマ溶解し鑄造して得られた第 1 表に示される Ga, Zr, Hf のうち 1 種または 2 種以上を含む各種合金インゴットおよび上記 Ga, Zr, Hf のいずれをも含まない合金インゴットをそれぞれアルゴンガス雰囲気中、温度：1120℃、40 時間保持の条件で均質化処理したのち、この均質化処理インゴットを約 20mm 角まで砕いて原料合金とした。この原料合金を 1 気圧の水素雰囲気中で室温から 850℃まで昇温し、850℃で 4 時間保持の水素雰囲気中熱処理を施し、ついで、830℃で真空度： 1×10^{-1} Torr 以下になるまで脱水素を行った後、

化を測定し、重量変化率（重量％）になおしてこれらの結果を第 1 表に示した。

この発明の R・Fe・B 系永久磁石粉末の代表例として第 1 表の実施例 3 で得られた磁石粉末について、透過電子顕微鏡観察し、その透過電子顕微鏡による組織写真を第 1 図に示す。第 1 図の磁石粉末の明視野像から、磁石粉末中に、一様に平均再結晶粒径： $0.3 \mu\text{m}$ の $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 型相が存在しており、再結晶粒の最短粒径 a と最長粒径 b の比 b/a が 2 より小さい形状の再結晶粒が全再結晶粒の約 90 容量％存在していること、及び個々の再結晶粒間にはほとんど粒界相は存在せず、実質的に、 $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 型相の再結晶粒だけから構成された再結晶集合組織を有していること、がわかる。

かかる測定および観察を終了した上記実施例 1～28、比較例 1～11 および従来例 1～2 の R・Fe・B 系永久磁石粉末を 3.0 重量％のエポキシ樹脂と混合し、25 KOe の横磁場中または無磁場中、圧力：6 Ton/cm² でプレス成形し、ついで温度：120℃、2 時間保持の熱硬化処理を施して実施

直ちにアルゴンガスを流入して急冷した。かかる水素処理を終えた後、アルゴンガス中、850℃の熱処理を行った。得られた原料合金を、乳鉢で軽く粉砕し、平均粒径： $30 \mu\text{m}$ を有する実施例 1～28、比較例 1～11 および従来例 1 の磁石粉末を得た。また、上記従来例 1 の水素処理を終えた原料合金の一部をさらに 680℃、 1×10^{-3} Torr の真空中で密度比 98％までホットプレスを行い、続けて 750℃で高さ 1/4 まで塑性加工したのち、このバルクを平均粒径： $30 \mu\text{m}$ となるように粉砕し、従来例 2 の磁石粉末を得た。このようにして得られた上記実施例 1～28、比較例 1～11 および従来例 1～2 の R・Fe・B 系永久磁石粉末の平均再結晶粒径および最長粒径／最短粒径が 2 より小さい再結晶粒の存在量（容量％）を測定したのち、これら R・Fe・B 系永久磁石粉末をふるい分けして、50～420 μm の間の粒径の粉末に揃え、これら粉末を、それぞれ 100 g づつとり、そのまま温度：80℃、湿度：95％の雰囲気中に放置して湿潤試験を行い、1000 時間経過後の粉末の酸化による重量変

| 種 別 | R - Fe - B 系 永 久 磁 石 粉 末 | | | | | | | | | | | 最長粒徑／最短 粒徑<2となる 再結晶粒の存在 量 (容量%) | 湿潤試験開始か ら1000時間経過 後の重量変化率 (重量%) | プレス成形中の 磁場の有無 | | | ボンド磁石の特性 | | |
|-------|--------------------------|------|-----|-----|-----|-----------|------|------|------|------|-----------------------------|--|--|------------------|------|-------------------|----------|------|--|
| | 成 分 | | | | | 組 成 (原子%) | | | | | 平 均 再 結晶粒徑 (μ m) | | | Br | IHc | BH _{max} | | | |
| | Nd | Dy | Pr | Tb | B | 合 計 量 | | | Fe | | | | | | | | | | |
| | | | | | | Ga | Zr | Hf | | | | | | | (KG) | (KOe) | (MGOe) | | |
| 実 施 例 | 1 | 12.1 | 0.3 | — | — | 6.0 | 0.01 | — | — | 0.01 | 残 | 0.2 | 95 | 0.295 | 有 | 7.5 | 11.4 | 12.8 | |
| | | | | | | | | | | | | | | | 無 | 6.0 | 11.4 | 8.0 | |
| | 2 | 12.0 | 0.5 | — | — | 6.0 | 0.1 | — | — | 0.1 | 残 | 0.4 | 80 | 0.290 | 有 | 8.5 | 14.3 | 15.1 | |
| | | | | | | | | | | | | | | | 無 | 6.1 | 14.5 | 8.1 | |
| | 3 | 12.0 | — | 0.5 | — | 6.0 | 0.5 | — | — | 0.5 | 残 | 0.3 | 90 | 0.274 | 有 | 8.5 | 14.6 | 15.4 | |
| | | | | | | | | | | | | | | | 無 | 6.3 | 14.7 | 9.0 | |
| | 4 | 11.9 | 0.5 | — | — | 5.9 | 5.0 | — | — | 5.0 | 残 | 0.5 | 80 | 0.152 | 有 | 8.3 | 10.7 | 15.1 | |
| | | | | | | | | | | | | | | | 無 | 5.7 | 11.0 | 7.0 | |
| | 5 | 12.1 | — | 0.2 | 0.1 | 6.0 | — | 0.01 | — | 0.01 | 残 | 0.2 | 90 | 0.288 | 有 | 6.5 | 10.0 | 9.1 | |
| | | | | | | | | | | | | | | | 無 | 5.9 | 10.0 | 7.6 | |
| | 6 | 12.0 | — | 0.2 | 0.2 | 5.9 | — | 0.1 | — | 0.1 | 残 | 0.4 | 90 | 0.275 | 有 | 7.8 | 8.5 | 12.5 | |
| | | | | | | | | | | | | | | | 無 | 6.1 | 8.8 | 8.0 | |
| | 7 | 12.1 | — | 0.2 | 0.1 | 6.0 | — | 1.0 | — | 1.0 | 残 | 0.5 | 85 | 0.182 | 有 | 7.8 | 9.3 | 12.0 | |
| | | | | | | | | | | | | | | | 無 | 6.0 | 9.5 | 7.7 | |
| 8 | 12.0 | — | 0.2 | 0.2 | 6.0 | — | 5.0 | — | 5.0 | 残 | 1.0 | 100 | 0.177 | 有 | 7.5 | 7.4 | 11.3 | | |
| | | | | | | | | | | | | | | 無 | 5.8 | 7.3 | 7.0 | | |
| 9 | 12.0 | 0.2 | 0.2 | — | 6.1 | — | — | 0.01 | 0.01 | 残 | 0.3 | 85 | 0.280 | 有 | 6.5 | 9.8 | 9.4 | | |
| | | | | | | | | | | | | | | 無 | 5.8 | 9.9 | 7.3 | | |
| 10 | 11.9 | 0.1 | 0.3 | — | 5.9 | — | — | 0.1 | 0.1 | 残 | 0.4 | 80 | 0.254 | 有 | 7.6 | 9.5 | 11.5 | | |
| | | | | | | | | | | | | | | 無 | 6.0 | 9.8 | 7.5 | | |
| 11 | 12.2 | 0.2 | 0.2 | — | 6.0 | — | — | 1.0 | 1.0 | 残 | 0.4 | 90 | 0.201 | 有 | 6.4 | 9.1 | 9.2 | | |
| | | | | | | | | | | | | | | 無 | 5.8 | 9.5 | 7.0 | | |
| 12 | 12.0 | 0.2 | 0.2 | — | 6.0 | — | — | 5.0 | 5.0 | 残 | 0.5 | 85 | 0.179 | 有 | 7.3 | 8.3 | 11.0 | | |
| | | | | | | | | | | | | | | 無 | 5.5 | 8.5 | 6.2 | | |
| 13 | 12.0 | 0.3 | — | — | 6.1 | — | 0.5 | 0.5 | 1.0 | 残 | 0.6 | 95 | 0.198 | 有 | 8.2 | 9.8 | 14.4 | | |
| | | | | | | | | | | | | | | 無 | 5.8 | 10.1 | 7.2 | | |
| 14 | 11.9 | 0.5 | — | — | 6.0 | — | 2.3 | 2.5 | 4.8 | 残 | 1.0 | 75 | 0.180 | 有 | 8.1 | 8.3 | 13.8 | | |
| | | | | | | | | | | | | | | 無 | 5.4 | 8.4 | 6.2 | | |

第 1 表 の 1

| 種 別 | R - Fe - B 系 永 久 磁 石 粉 末 | | | | | | | | | | | 最長粒徑/最短 粒徑<2となる 再結晶粒の存在 量 (容量%) | 湿潤試験開始か ら1000時間経過 後の重量変化率 (重量%) | プレス 成形中の 磁場の有無 | ボンド磁石の特性 | | | |
|-------------|--------------------------|------|----|-----|---|-----------|-----|-----|-----|-----|------------------------------------|--|--|----------------------|----------|-----|-----------------------------|------|
| | 成 分 | | | | | 組 成 (原子%) | | | | | 平 均 再 結晶粒徑 (μm) | | | | Br | IHc | BH _{max} (MGOe) | |
| | Nd | Dy | Pr | Tb | B | Ga | Zr | Hf | Fe | | | | | | | | | |
| 実 施 例 | 15 | 12.6 | - | - | - | 6.0 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 1.5 | 残 | 0.5 | 90 | 0.210 | 有 | 8.3 | 14.7 | 15.0 |
| | 16 | 12.4 | - | - | - | 6.1 | 0.5 | 0.5 | - | 1.0 | 残 | 0.4 | 80 | 0.266 | 無 | 5.7 | 14.6 | 7.4 |
| | 17 | 12.1 | - | - | - | 6.0 | 0.5 | - | 0.5 | 1.0 | 残 | 0.3 | 70 | 0.258 | 有 | 8.5 | 14.3 | 15.6 |
| | 18 | 13.6 | - | 0.2 | - | 6.1 | 0.5 | - | 0.3 | 0.8 | 残 | 1.0 | 60 | 0.358 | 無 | 5.7 | 14.4 | 7.5 |
| | 19 | 13.6 | - | 0.2 | - | 6.1 | 0.5 | - | 0.3 | 0.8 | 残 | 1.5 | 50 | 0.379 | 有 | 8.5 | 14.0 | 16.0 |
| | 20 | 20.0 | - | - | - | 7.0 | 1.0 | - | 0.1 | 1.1 | 残 | 0.8 | 85 | 0.985 | 無 | 5.8 | 14.1 | 7.5 |
| | 21 | 15.0 | - | - | - | 8.0 | 0.6 | - | 0.1 | 0.7 | 残 | 0.5 | 85 | 0.626 | 有 | 7.5 | 15.5 | 12.1 |
| | 22 | 16.0 | - | - | - | 3.0 | - | - | 0.1 | 0.1 | 残 | 0.4 | 70 | 0.687 | 無 | 5.3 | 15.6 | 6.1 |
| | 23 | 13.0 | - | - | - | 10.0 | - | 0.1 | 0.1 | 0.2 | 残 | 0.5 | 75 | 0.360 | 有 | 7.3 | 15.0 | 11.5 |
| | 24 | 14.0 | - | - | - | 20.0 | - | 0.1 | 0.1 | 0.2 | 残 | 1.0 | 90 | 0.575 | 無 | 5.2 | 15.3 | 6.0 |
| | 25 | 10.0 | - | - | - | 7.0 | 2.0 | - | - | 2.0 | 残 | 0.6 | 80 | 0.186 | 有 | 6.9 | 11.9 | 10.5 |
| | 26 | 13.0 | - | - | - | 6.0 | 0.5 | - | - | 0.5 | 残 | 5.0 | 95 | 0.525 | 無 | 4.8 | 12.0 | 5.0 |
| | 27 | 13.0 | - | - | - | 6.0 | 0.5 | - | - | 0.5 | 残 | 10.0 | 85 | 0.608 | 有 | 7.1 | 12.4 | 11.0 |
| | 28 | 13.0 | - | - | - | 6.0 | 0.5 | - | - | 0.5 | 残 | 20.0 | 90 | 0.974 | 無 | 5.2 | 12.6 | 5.7 |

第 1 表 の 2

| 種 別 | | R - Fe - B 系 永 久 磁 石 粉 末 | | | | | | | | | | 最長粒徑／最短粒徑<2となる再結晶粒の存在量 (容量%) | 湿潤試験開始から1000時間経過後の重量変化率 (重量%) | プレス成形中の磁場の有無 | ボンド磁石の特性 | | | |
|----------------------|------|--------------------------|-----|----|-----|------|-----------|-----|-----|-----|----------------|------------------------------|-------------------------------|--------------|----------|-----------|---------------------------|-----|
| | | 成 分 | | | | | 組 成 (原子%) | | | | 平 均 再結晶粒徑 (μm) | | | | Br (KG) | 1Hc (KOe) | BH _{max} (MG Oe) | |
| | | Nd | Dy | Pr | Tb | B | 合 計 量 | | | Fe | | | | | | | | |
| 比 較 例 | 1 | 12.1 | 0.4 | - | - | 5.9 | 7.0 | - | - | 7.0 | 残 | 1.2 | 80 | 0.113 | 有 | 6.2 | 9.7 | 8.0 |
| | 2 | 12.3 | 0.3 | - | - | 6.0 | - | 7.0 | - | 7.0 | 残 | 0.6 | 80 | 0.104 | 有 | 5.5 | 9.9 | 6.0 |
| | 3 | 12.2 | 0.3 | - | - | 6.1 | - | - | 7.0 | 7.0 | 残 | 0.5 | 90 | 0.108 | 有 | 6.1 | 4.2 | 4.2 |
| | 4 | 11.9 | 0.4 | - | - | 6.0 | - | 3.5 | 3.4 | 6.9 | 残 | 0.7 | 85 | 0.096 | 有 | 5.1 | 4.4 | 4.1 |
| | 5 | 12.2 | 0.3 | - | - | 6.0 | 3.5 | 3.5 | - | 7.0 | 残 | 1.0 | 80 | 0.109 | 有 | 5.5 | 5.1 | 4.2 |
| | 6 | 12.2 | - | - | - | 6.1 | 0.4 | - | - | 0.4 | 残 | 0.01 | 95 | 0.052 | 有 | 5.0 | 5.0 | 3.9 |
| | 7 | 12.4 | - | - | - | 6.0 | 0.4 | - | - | 0.4 | 残 | 22 | 95 | 1.837 | 有 | 8.0 | 7.3 | 7.7 |
| | 8 | 25.0 | - | - | - | 7.0 | 1.0 | - | 0.2 | 1.2 | 残 | 0.6 | 90 | 1.522 | 有 | 5.1 | 7.3 | 5.4 |
| | 9 | 8.0 | - | - | - | 7.0 | 2.0 | - | - | 2.0 | 残 | 0.3 | 85 | 0.120 | 有 | 6.7 | 12.1 | 8.6 |
| | 10 | 16.0 | - | - | - | 2.0 | - | - | 0.1 | 0.1 | 残 | 2.0 | 80 | 1.024 | 有 | 5.5 | 12.3 | 7.0 |
| | 11 | 14.0 | - | - | - | 25.0 | - | 0.1 | 0.1 | 0.2 | 残 | 1.0 | 85 | 0.443 | 有 | 2.5 | 0.2 | < 1 |
| 従来例1 | 15.0 | - | - | - | 8.0 | - | - | - | - | 残 | 0.4 | 90 | 0.745 | 有 | 2.0 | 0.3 | < 1 | |
| 従来例2 (熱間塑性加工したもの) | 15.0 | - | - | - | 8.0 | - | - | - | - | 残 | 0.8 | 40 | 1.142 | 有 | 5.4 | 14.1 | 6.2 | |
| | | | | | | | | | | | | | | 無 | 5.4 | 14.3 | 6.1 | |
| | | | | | | | | | | | | | | 有 | 6.6 | 10.5 | 9.3 | |
| | | | | | | | | | | | | | | 無 | 5.0 | 10.6 | 5.4 | |

(※印は、この発明の条件を外れた値を示す)

第 1 表 の 3

例1～28、比較例1～11および従来例1～2のボンド磁石を製造し、上記磁場中プレス成形して得られたボンド磁石および無磁場中プレス成形して得られたボンド磁石の磁気特性をそれぞれ測定し、それらの磁気特性を比較して磁気的異方性を評価した。

第1表の結果から、この発明のGa, Zr, Hfのうち1種または2種を含むR-Fe-B系永久磁石粉末を実施例1～28の磁場中プレス成形して得られたボンド磁石は、無磁場中プレス成形して得られたボンド磁石に比べて磁気特性、特に最大エネルギー積(BH)_{max}および残留磁束密度Brが優れており、磁気的異方性の優れたR-Fe-B系永久磁石粉末が得られていることがわかる。しかしながら、比較例1～11に示されるように、Ga, Zr, Hfの含有量がこの発明の条件から外れると磁気的異方性が低下し、平均再結晶粒徑またはRとBがこの発明の条件から外れると(第1表において、この発明の条件から外れた値に※印を付して示した)磁気特性が低下し、従来

例1のGa, Zr, Hfを添加しないものは、同じ製造条件では充分な磁気的異方性を示さないと共に、耐食性が劣っており、さらに磁気的異方性を付与するために熱間塑性加工を行って再結晶粒を偏平状にし、再結晶粒の最長粒徑/最短粒徑の値が2未満の再結晶粒が約40容量%しか存在しない従来例2のR-Fe-B系永久磁石粉末は、実施例1～28のGa, Zr, Hfのうち1種または2種以上含むR-Fe-B系永久磁石粉末に比べて磁気的異方性は格別劣るものではないが、湿潤試験による重量変化率が大きくなり、耐食性が低下していることもわかる。

実施例29～38および比較例12～14

プラズマ溶解し鋳造して得られたGa, ZrおよびHfのうち1種または2種以上含まれるR-Fe-B系合金に、さらにAl, V, Siのうち1種または2種以上含む第2表に示される成分組成の各種合金インゴットを作製し、これらインゴットを上記実施例1～28、比較例1～12および従来例1と全く同一条件で、実施例29～38および

| 種 別 | | R - Fe - Co - B 系 永 久 磁 石 粉 末 | | | | | | | | | | | 最長粒徑／最短 粒徑< 2となる 再結晶粒の存在 量 (容量%) | 湿潤試験開始 から1000時間 経過後の重量変 化率 (重量%) | プレス 成形中 の磁場 の有無 | ボンド磁石の特性 | | | |
|-------------|----|-------------------------------|-----|-------|-----|-----|-------|-----|-----|-----|-----|-------------------------|---|---|--------------------------|------------|--------------|-----------------------------|------|
| | | 成 分 組 成 (原子%) | | | | | | | | | | 平 均 再 結晶粒徑 (μm) | | | | Br (KG) | IHc (KOe) | BH _{max} (MGOe) | |
| | | Nd | B | 合 計 量 | | | 合 計 量 | | | Fe | | | | | | | | | |
| | | | | Ga | Zr | Hf | Al | V | Si | | | | | | | | | | |
| 実 施 例 | 29 | 12.6 | 6.0 | 1.0 | - | - | 1.0 | 0.3 | - | - | 0.3 | 残 | 0.3 | 80 | 0.223 | 有 | 8.6 | 13.3 | 16.2 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | 無 | 6.0 | 13.5 | 7.9 |
| | 30 | 12.6 | 6.0 | 1.0 | - | - | 1.0 | 0.1 | 0.1 | - | 0.2 | 残 | 0.4 | 90 | 0.230 | 有 | 8.6 | 12.9 | 16.0 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | 無 | 6.0 | 13.2 | 7.8 |
| | 31 | 12.6 | 6.0 | 1.0 | - | - | 1.0 | 0.7 | - | - | 0.7 | 残 | 0.3 | 85 | 0.203 | 有 | 8.5 | 15.5 | 16.1 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | 無 | 5.9 | 15.4 | 7.4 |
| | 32 | 12.6 | 6.0 | 1.0 | - | - | 1.0 | 2.0 | - | - | 2.0 | 残 | 0.5 | 80 | 0.187 | 有 | 8.5 | 13.4 | 16.0 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | 無 | 5.8 | 13.6 | 7.3 |
| | 33 | 12.5 | 6.0 | 1.0 | - | - | 1.0 | - | 0.4 | - | 0.4 | 残 | 0.1 | 95 | 0.205 | 有 | 8.7 | 13.3 | 16.5 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | 無 | 5.9 | 13.4 | 7.8 |
| | 34 | 12.5 | 6.0 | - | - | 0.3 | 0.3 | - | 0.2 | - | 0.2 | 残 | 0.2 | 100 | 0.224 | 有 | 7.8 | 9.6 | 13.0 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | 無 | 5.8 | 9.8 | 7.0 |
| 例 | 35 | 12.5 | 6.0 | 0.5 | - | - | 0.5 | - | - | 0.3 | 0.3 | 残 | 0.4 | 85 | 0.210 | 有 | 8.5 | 14.2 | 16.0 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | 無 | 6.1 | 14.3 | 8.1 |
| | 36 | 12.5 | 6.0 | 0.3 | 0.1 | - | 0.4 | - | - | 0.4 | 0.4 | 残 | 0.4 | 90 | 0.215 | 有 | 8.6 | 13.7 | 16.4 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | 無 | 5.8 | 14.0 | 7.6 |
| | 37 | 12.5 | 6.0 | 0.3 | - | 0.1 | 0.4 | - | - | 2.0 | 2.0 | 残 | 0.5 | 90 | 0.193 | 有 | 8.5 | 13.2 | 15.5 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | 無 | 5.8 | 13.3 | 7.0 |
| | 38 | 12.5 | 6.0 | 0.3 | - | - | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.9 | 残 | 0.8 | 80 | 0.196 | 有 | 8.2 | 11.1 | 14.5 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | 無 | 5.5 | 11.3 | 6.2 |

第 2 表 の 1

| 種 別 | | R - Fe - Co - B 系 永 久 磁 石 粉 末 | | | | | | | | | | | 最長粒徑/最短 粒徑<2となる 再結晶粒の存在 量 (容量%) | 湿潤試験開始 から1000時間 経過後の重量変 化率 (重量%) | プレス 成形中 の磁場 の有無 | ボンド磁石の特性 | | | |
|-------------|----|-------------------------------|-----|-------|----|----|-------|------|------|------|------|-------------------------|--|---|--------------------------|----------|-----|-----------------------------|------|
| | | 成 分 組 成 (原子%) | | | | | | | | | | 平 均 再 結晶粒徑 (μm) | | | | Br | 1Hc | BH _{max} (MGOe) | |
| | | Nd | B | 合 計 量 | | | 合 計 量 | | | Fe | | | | | | | | | |
| | | | | Ga | Zr | Hf | Al | V | Si | | | | | | | | | | |
| 比 較 例 | 12 | 12.6 | 6.0 | 0.5 | - | - | 0.5 | 3.0% | - | - | 3.0% | 残 | 0.5 | 80 | 0.158 | 有 | 7.8 | 10.3 | 12.1 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | 無 | 5.8 | 10.5 | 6.6 |
| | 13 | 12.6 | 6.0 | 0.5 | - | - | 0.5 | - | 3.0% | - | 3.0% | 残 | 0.8 | 85 | 0.174 | 有 | 7.3 | 10.1 | 10.5 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | 無 | 5.7 | 10.4 | 6.3 |
| | 14 | 12.6 | 6.0 | 0.5 | - | - | 0.5 | - | - | 3.0% | 3.0% | 残 | 0.5 | 80 | 0.170 | 有 | 7.5 | 12.4 | 11.6 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | 無 | 5.8 | 12.6 |

第 2 表 の 2

比較例12~14の R - Fe - B 系永久磁石合金粉末を製造し、再結晶粒の最長粒径/最短粒径の値を測定したのち、先の条件と同一条件で湿潤試験による重量変化率（重量%）を測定し、ついでボンド磁石を製造し、積磁場中プレス成形して得られたボンド磁石および無磁場中プレス成形して得られたボンド磁石の磁気特性を測定し、それらの結果を第2表に示した。

第2表の結果から、Ga, Zr および Hf のうち1種または2種以上:0.001~5.0%に、さらに Al, V および Si のうち1種または2種以上を0.1~1.0%添加することにより最大エネルギー積がさらに向上し、より顕著な磁氣的異方性を示すことがわかる。

〔発明の効果〕

この発明は、Ga, Zr, Hf を含有せしめることにより、H₂ 処理法だけで顕著な磁氣的異方性および耐食性を示す R - Fe - B 系永久磁石粉末を得ることができ、したがって、従来のような熱間塑性加工等の磁氣的異方化手段を行う必要がなく、

製造コストを大幅に削減することができるという効果がある。

4. 図面の簡単な説明

第1図は、この発明の R - Fe - B 系永久磁石粉末の透過電子顕微鏡による金属組織写真である。

出 願 人 : 三 菱 金 属 株 式 会 社

代 理 人 : 富 田 和 夫 外 1 名



0.5 μ m

第 1 図

第 1 頁の続き

⑦発 明 者 小 川

保 埼玉県大宮市北袋町 1-297 三菱金属株式会社中央研究
所内

手 続 補 正 書 (自発)

平成 3 年 2 月 19 日

特許庁長官殿

1. 事件の表示

特願平 2-184779 号

2. 発明の名称

磁気的異方性および耐食性に優れた希土類 -
Fe-B 系永久磁石粉末およびボンド磁石

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 東京都千代田区大手町一丁目 6 番 1 号

氏名 (名称) (626) 三菱マテリアル株式会社

代表者 藤 村 正 哉

4. 代 理 人

住所 東京都千代田区神田錦町一丁目 23 番地

宗保第二ビル 8 階

〒 101 電話 (03) 3233-1676・1677

氏名 弁理士 (7667) 富 田 和 夫

(ほか 1 名)

5. 拒絶理由通知の日付

自 発

6. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

7. 補正の内容 別紙の通り

補正の内容

① 明細書第 23 頁第 2 表の 1 の最上欄に、
「R-Fe-C₀-B 系永久磁石粉末」
とあるを、

「R-Fe-B 系永久磁石粉末」
に補正する。

② 明細書第 24 頁第 2 表の 2 の最上欄に、
「R-Fe-C₀-B 系永久磁石粉末」
とあるを、

「R-Fe-B 系永久磁石粉末」
に補正する。